

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-116546

(P2002-116546A)

(43)公開日 平成14年4月19日 (2002.4.19)

(51) Int.Cl.⁷
 G 0 3 F 7/039
 C 0 7 C 381/12
 C 0 7 D 333/46
 G 0 3 F 7/004
 H 0 1 L 21/027

識別記号
 6 0 1
 5 0 3

F I
 G 0 3 F 7/039
 C 0 7 C 381/12
 C 0 7 D 333/46
 G 0 3 F 7/004
 H 0 1 L 21/30

テマコード(参考)
 6 0 1 2 H 0 2 5
 4 H 0 0 6
 5 0 3 A
 5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 28 頁)

(21)出願番号 特願2001-184546(P2001-184546)
 (22)出願日 平成13年6月19日 (2001.6.19)
 (31)優先権主張番号 特願2000-189120(P2000-189120)
 (32)優先日 平成12年6月23日 (2000.6.23)
 (33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000002093
 住友化学工業株式会社
 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
 (72)発明者 上谷 保則
 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住
 友化学工業株式会社内
 (72)発明者 大橋 實治
 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住
 友化学工業株式会社内
 (74)代理人 100093285
 弁理士 久保山 隆 (外2名)

最終頁に続く

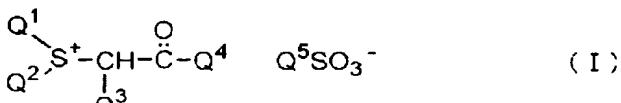
(54)【発明の名称】 化学增幅型ポジ型レジスト組成物及びスルホニウム塩

(57)【要約】

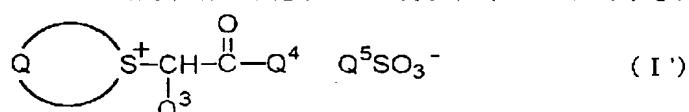
【課題】感度や解像度などの各種のレジスト性能が良好であるとともに、特に改善されたラインエッジラフネスを与える化学增幅型ポジ型レジスト組成物。

【解決手段】酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリに可溶となる樹脂及び酸発生剤を含有する化学

増幅型ポジ型レジスト組成物であって、該酸発生剤として、下式(I)で示されるスルホニウム塩

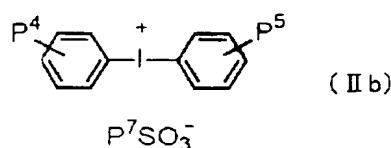
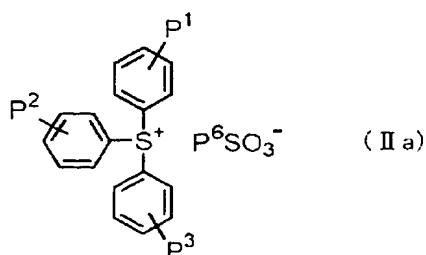


及び下式(I')で示されるスルホニウム塩



から選ばれる少なくとも1種のスルホニウム塩と、

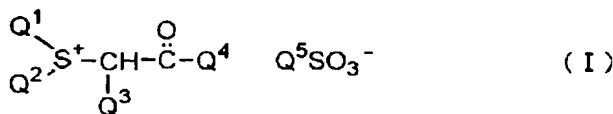
及び



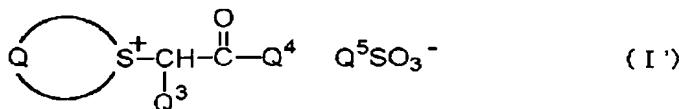
から選ばれる少なくとも1種のオニウム塩とを併用す

【特許請求の範囲】

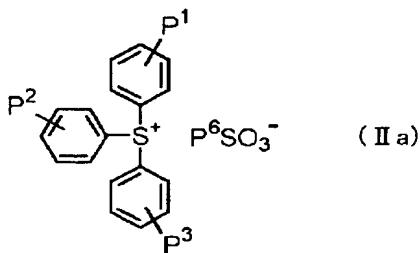
【請求項1】下式(I)で示されるスルホニウム塩及び下式(I')で示されるスルホニウム塩



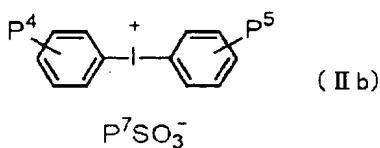
(式中、Q¹、Q²は、互いに独立に、炭素数1～6のアルキル基、又は炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。)



(式中、Qは、記載のS⁺とともに環を完成する炭素数3～7の脂環式炭化水素基を表す。該脂環式炭化水素基は、ケトン基を有していてもよく、また該脂環式炭化水素基の少なくとも1個の—CH₂—が酸素原子もしくは硫黄原子に置換されていてもよい。Q³は、水素原子を表し、Q⁴は炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表すか、又はQ³とQ⁴が隣接するCHC(O)基と一緒にになって2-オキソシクロアルキル基を表す。Q⁵SO₃⁻は有機スルホナートイオンを表す。)から選ばれる少なくとも1種のスルホニウム塩と、下式(IIa)で示されるトリフェニルスルホニウム塩及び下式(IIb)で示されるジフェニルヨードニウム塩



(式中、P¹～P³は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表し、P⁶SO₃⁻は、有機スルホナートイオンを表す。)



(式中、P⁴、P⁵は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表し、P⁷SO₃⁻は、有機スルホナートイオンを表す。)から選ばれる少なくとも1種のオニウム塩とを含む酸発生剤、並びに、酸に不安定な基を持つ重合単位を

*す。Q³は、水素原子を表し、Q⁴は炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表すか、又はQ³とQ⁴が隣接するCHC(O)基と一緒にになって2-オキソシクロアルキル基を表す。Q⁵SO₃⁻は有機スルホナートイオンを表す。但し、Q⁵が炭素数1～8のペーフルオロアルキル基を表す場合は、Q³とQ⁴が隣接するCHC(O)基と一緒にになって2-オキソシクロヘキシル基を表す場合を除く。)

有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリに可溶となる樹脂を含有することを特徴とする化学增幅型ポジ型レジスト組成物。

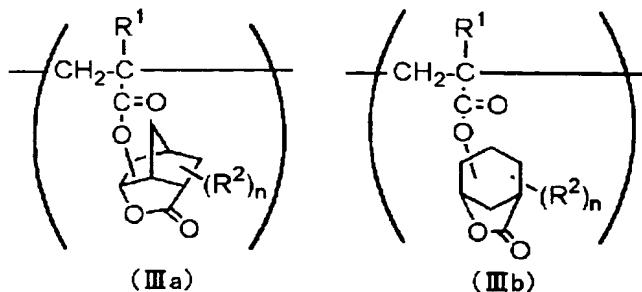
【請求項2】式(I)におけるQ⁵、式(I')におけるQ⁶、式(IIa)におけるP⁶及び式(IIb)におけるP⁷が、互いに独立に、炭素数1～8のペーフルオロアルキル基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数6～12の芳香族基又はカンファー基を表す請求項1記載の組成物。

【請求項3】式(I)で示されるスルホニウム塩及び式(I')で示されるスルホニウム塩とから選ばれる少なくとも1種のスルホニウム塩と、式(IIa)のトリフェニルスルホニウム塩及び式(IIb)のジフェニルヨードニウム塩とから選ばれる少なくとも1種のオニウム塩とが、9：1～1：9の重量割合で存在する請求項1又は2記載の組成物。

【請求項4】樹脂中の酸に不安定な基を持つ重合単位の含有率が、10～80モル%である請求項1～3のいずれかに記載の組成物。

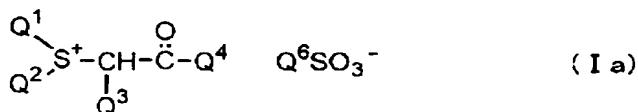
【請求項5】樹脂中の酸に不安定な基を持つ重合単位が、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル、(メタ)アクリル酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルの重合単位である請求項1～4のいずれかに記載の組成物。

【請求項6】樹脂がさらに、p-ヒドロキシスチレンの重合単位、m-ヒドロキシスチレンの重合単位、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、ラクトン環がアルキルで置換されていてもよい(メタ)アクリロイロキシ-2-ブチロラクトンの重合単位、及び下式(IIIa)、(IIIb)で示される脂環式ラクトンの重合単位、から選ばれる少なくとも1種の重合単位を含有する請求項1～5のいずれかに記載の組成物。

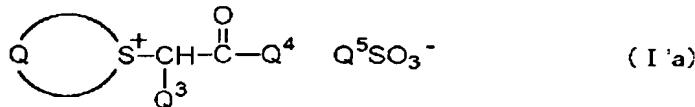


(式中、 R^1 、 R^2 は、互いに独立に水素、メチル又はトリフルオロメチルを表し、nは1～3の数を表す。)

【請求項 7】樹脂がさらに2-ノルボルネンの重合単位と脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位とを有す*



(式中、 Q^6 は、炭素数1～8のパーフルオロアルキル基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数6～12の芳香族基又はカンファー基を表す。 Q^6 が、炭素数1～8のパーフルオロアルキル基を表す場合は、 Q^1 、 Q^2 は、互いに独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。 Q^3 は水素原子を、 Q^4 は炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。 Q^6 が、炭素数1～8のアルキル基、※



(式中、Qは、記載のS⁺とともに環を完成する炭素数3～7の脂環式炭化水素基を表す。該脂環式炭化水素基は、ケトン基を有していてもよく、また該脂環式炭化水素基の少なくとも1個の—CH₂—が酸素原子もしくは硫黄原子に置換されていてもよい。Q³は、水素原子を表し、Q⁴は炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表すか、又はQ³とQ⁴が隣接するCHC(O)基と一緒にになって2-オキソシクロアルキル基を表す。Q⁵S O₃²⁻は有機スルホナートイオンを表す)で示されるスルホニウム塩。

【発明の詳細な説明】

[0 0 0 1]

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体の微細加工に用いられる化学増幅型のポジ型レジスト組成物に関するものである。

[0 0 0 2]

【従来の技術】半導体の微細加工には通常、レジスト組成物を用いたリソグラフィプロセスが採用されており、リソグラフィにおいては、レイリー (Rayleigh) の回折限界の式で表されるように、原理的に波長が短く、また解像度を上げることが可能である。半導体の製造に

10 * る請求項 6 記載の組成物。

【請求項8】さらに、アミン類をクエンチャーとして含有する請求項1～7のいずれかに記載の組成物。

【請求項9】式(Ia)

※炭素数6～12の芳香族基又はカンファー基を表す場合は、Q¹、Q²は、互いに独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。Q³は水素原子を、Q⁴は炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表すか、又はQ³とQ⁴が隣接するCHC(O)基と一緒にになって2-オキソシクロアルキル基を表す。)で示されるスルホニウム塩。

【請求項 10】式(I-a)

30 用いられるリソグラフィ用露光光源は、波長436nmのg線、波長365nmのi線、波長248nmのKrFエキシマレーザー、波長193nmのArFエキシマレーザーと、年々短波長になってきており、次世代の露光光源として、波長157nmのF₂エキシマレーザーが有望視され、その後は波長13nm以下の軟X線(EUV)が光源として提案されている。

【0003】エキシマレーザー等の、g線、 π 線より短い波長の光源は照度が低いため、レジストの感度を高める必要があることから、露光により発生する酸の触媒作用を利用し、その酸により解離する基を有する樹脂を含有するいわゆる化学増感型レジストが用いられる。

【0004】しかしながら、従来公知の化学增幅型レジスト組成物では、定在波の発生等によりラインエッジラフネスすなわちパターン側壁の平滑性が低下する結果、線幅の均一性が悪くなるという問題点が生じる。

[0.005]

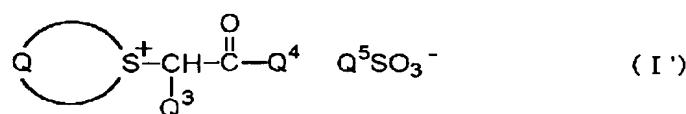
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、樹脂成分と酸発生剤を含有し、アーティカルドなどのエキシマレーラジカルグラフィに適した化学增幅型のポジ型レジスト樹脂成物において、感度や解像度などの各種パラメータ

スト性能が良好であるとともに、特に改善されたラインエッジラフネスを与えるポジ型レジスト組成物を提供することにある。

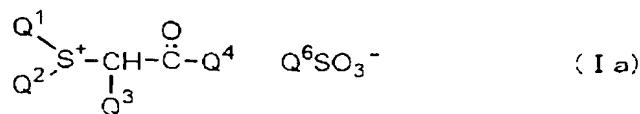
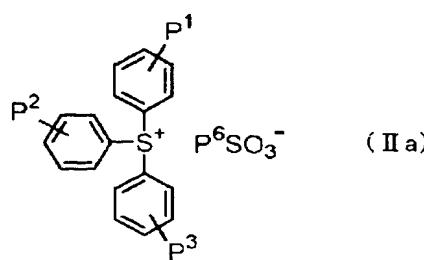
【0006】本発明者らは、既に、酸発生剤として、トリフェニルスルホニウム塩及びジフェニルヨードニウム塩から選ばれる少なくとも1種のオニウム塩に、シクロヘキシルメチル(2-オキソスルホニウム)ペーフルオロアルキルスルホネート等の2-オキソスルホニウムのペーフルオロアルキルスルホネート塩を併用することにより、解像度が改良され、また塩基性基板や低反射率基板におけるプロファイルも改良されることを見出し提案している(特願2000-060057号)。更に検討を加えた結果、2-オキソスルホニウムのペーフルオロアルキルスルホネート塩の代わりに特定のスルホニウム塩を併用することにより、ラインエッジラフネスを改善し得ることを見出し、本発明を完成した。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、下式(I)で示されるスルホニウム塩及び下式(I')



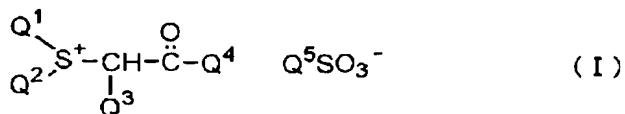
(式中、Qは、記載のS⁺とともに環を完成する炭素数3~7の脂環式炭化水素基を表す。該脂環式炭化水素基は、ケトン基を有していてもよく、また該脂環式炭化水素基の少なくとも1個の—CH₂—が酸素原子もしくは硫黄原子に置換されていてもよい。Q³は、水素原子を表し、Q⁴は炭素数1~6のアルキル基、炭素数3~10のシクロアルキル基を表すか、又はQ³とQ⁴が隣接するCHC(O)基と一緒にになって2-オキソシクロアルキル基を表す。Q⁵SO₃⁻は有機スルホナートイオンを表す。)から選ばれる少なくとも1種のスルホニウム塩と、下式(IIa)で示されるトリフェニルスルホニウム塩及び下式(IIb)で示されるジフェニルヨードニウム塩



(式中、Q¹は、炭素数1~8のアリールオロアルキル基、炭素数1~8のアリル基、炭素数6~12の芳香

族基又はカシフェニル基を表す。Q⁶は、炭素数1~8のアリールオロアルキル基を表す場合は、Q¹、Q³は、互

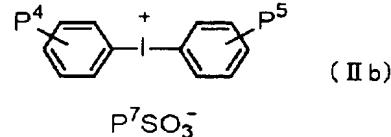
で示されるスルホニウム塩



(式中、Q¹、Q²は、互いに独立に、炭素数1~6のアルキル基、又は炭素数3~10のシクロアルキル基を表す。Q³は、水素原子を表し、Q⁴は炭素数1~6のアルキル基、炭素数3~10のシクロアルキル基を表すか、又はQ³とQ⁴が隣接するCHC(O)基と一緒にになって2-オキソシクロアルキル基を表す。Q⁵SO₃⁻は有機スルホナートイオンを表す。但し、Q⁵が炭素数1~8のペーフルオロアルキル基を表す場合は、Q¹が炭素数1~6のアルキル基を表し、Q²が炭素数1~6のアルキル基又は炭素数3~10のシクロアルキル基を表し、Q³とQ⁴が隣接するCHC(O)基と一緒にになって2-オキソシクロヘキシル基を表す場合を除く。)

【0008】

(式中、P¹~P³は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数1~6のアルコキシ基を表し、P⁶SO₃⁻は、有機スルホナートイオンを表す。)

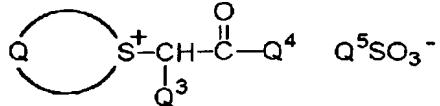


(式中、P⁴、P⁵は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数1~6のアルコキシ基を表し、P⁷SO₃⁻は、有機スルホナートイオンを表す。)から選ばれる少なくとも1種のオニウム塩とを含む酸発生剤、並びに、酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリに可溶となる樹脂を含有する実用的に優れた化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供するものである。

【0009】また、本発明は、式(Ia)

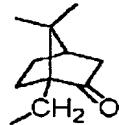
族基又はカシフェニル基を表す。Q⁶は、炭素数1~8のアリールオロアルキル基を表す場合は、Q¹、Q³は、互

いに独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。 Q^3 は水素原子を、 Q^4 は炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。 Q^6 が、炭素数1～8のアルキル基、炭素数6～12の芳香族基又はカンファー基を表す場合は、 Q^1 、 Q^2 は、互いに独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。 Q^3 *



(I'a)

(式中、Qは、記載のS⁺とともに環を完成する炭素数3～7の脂環式炭化水素基を表す。該脂環式炭化水素基は、ケトン基を有していてもよく、また該脂環式炭化水素基の少なくとも1個の—CH₂—が酸素原子もしくは硫黄原子に置換されていてもよい。Q³は、水素原子を表し、Q⁴は炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表すか、又はQ³とQ⁴が隣接するCHC(O)基と一緒にになって2-オキソシクロアルキル基を表す。Q⁵S O₃⁻は有機スルホナートイオンを表す。)で示されるスルホニウム塩を提供する。ここで、カンファー基とは、下記の基をいう。



[0011]

【発明の実施の形態】化学增幅型のレジスト組成物に用いられる酸発生剤は、その物質自体に、あるいはその物質を含むレジスト組成物に、光や電子線などの放射線を作用させることにより、その物質が分解して酸を発生するものである。本発明における組成物では、かかる酸発生剤として、前記式(I)で示されるスルホニウム塩及び前記式(I')で示されるスルホニウム塩から選ばれる少なくとも1種のスルホニウム塩と、前記式(IIa)で示されるトリフェニルスルホニウム塩及び前記式(IIb)で示されるジフェニルヨードニウム塩から選ばれる少なくとも1種のオニウム塩とを併用する。

【0012】式(1)において、 Q^1 、 Q^2 は、互いに独立に炭素数1～6のアルキル基、又は炭素数3～10のシクロアルキル基であることができ、炭素数3以上の場合は、直鎖でも分岐してもよい。具体的なアルキル基、シクロアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ヘンチル基、ヘキシリル基、シクロヘキシリル基などが挙げられる。また、式(1)において、 Q^3 は水素原子を、 Q^4 は炭素数1～6の直鎖もしくは分岐のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表すが、又は Q^3 と Q^4 が隣接するC-H-C(O)基と一緒にあって2

*は水素原子を、Q⁴は炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表すか、又はQ³とQ⁴が隣接するCHC(O)基と一緒にになって2-オキソシクロアルキル基を表す。)で示されるスルホニウム塩を提供する。

【0010】さらに、本発明は、式(I'a)

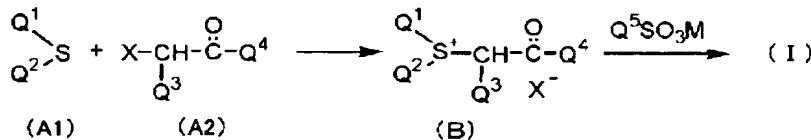
一オキソシクロアルキル基を表すことができる。Q⁴における具体的なアルキル基、シクロアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。Q³とQ⁴が隣接するCHC(O)基と一緒にになって2-オキソシクロアルキル基を表すことができる場合、このような2-オキソシクロアルキル基としては、例えば2-オキソシクロヘキシル基、2-オキソシクロペンチル基、カンファー基などが挙げられる。

【0013】また、式(I)において、 Q^5SOn^- は有機スルホナートイオンを表す。ここで、 Q^5 は、炭素数1~12程度の有機基であれば良く、例えは炭素数1~8のペーフルオロアルキル基、炭素数1~8のアルキル基、炭素数6~12の芳香族基、カンファー基であることができる。ペーフルオロアルキル基に該当する具体例としては、トリフルオロメチル基、ペーフルオロブチル基、ペーフルオロオクチル基などが挙げられ、炭素数1~8のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基などが挙げられ、芳香族基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、メジチル基、ナフチル基などが挙げられる。

【0014】次に、式(1')において、Qは、記載のS⁺とともに環を完成する炭素数5～7の脂環式炭化水素基を表す。該脂環式炭化水素基は、ケトン基を有していてもよく、また該脂環式炭化水素基の少なくとも1個の—CH₂—が酸素原子もしくは硫黄原子に置換されていてもよい。記載の硫黄原子とともに環を完成する炭素数5～7の脂環式炭化水素としては、テトラヒドロチオフェン、チオキサン、ジチアン、テトラヒドロチオフェン-3-オン、テトラヒドロチオビラン-4-オンなどが挙げられる。これらのうち、式(1')で示される脂環式炭化水素基を有するスルホニウム塩が熱安定性の点で好みし、該スルホニウム塩を用いると、ペータ温度(PEB温度)を上げることが可能となり、ラインエッジラミネーションにおける好適条件。

【0015】式(1')において、Q³は、水素原子を
50 看し、Q⁴は炭素数1~6のアリキド基。炭素数3~1

0のシクロアルキル基を表すか、又はQ³とQ⁴が隣接するCHC(O)基と一緒にになって2-オキソシクロアルキル基を表す。Q⁵SO₃⁻は有機スルホナートイオンを表す。Q⁴における具体的なアルキル基、シクロアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。Q³とQ⁴が隣接するCHC(O)基と一緒にになって2-オキソシクロアルキル基を表すことができる場合、このような2-オキソシクロアルキル基としては、例えば2-



【0018】式中、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 及び Q^5 は先に定義したとおりであり、Xは臭素や沃素のようなハロゲンを表し、Mはナトリウム、カリウムのようなアルカリ金属、銀もしくは水素を表す。

【0019】すなわち、上記式(A1)に相当するスルフィド化合物に(A2)に相当する β -ハロゲノケトンを作用させて、上記式(B)に相当するスルホニウムハライドを生成させ、さらに式 $Q^5S O_3M$ に相当するスルホン酸金属塩もしくはスルホン酸を作用させることにより、式(I)で示されるスルホニウム塩を得ることができる。これらの反応は、適当な溶媒中、例えば、アセトン、アセトニトリル、ニトロメタンなどの溶媒中で行われる。式(A1)のスルフィド化合物は、式(A2)に相当する β -ハロゲノケトンに対して、好ましくは0.7~1.5モル比用い、さらに好ましくは、0.8~1.1モル比用いる。また、式 $Q^5S O_3M$ に相当するスルホン酸金属塩もしくはスルホン酸は、式(B)のスルホニウムハライド生成のために用いた式(A1)のスルフィド化合物に対して、0.7~1.2モル比、好ましくは0.8~1.0モル比用いればよい。反応終了後は、生成したハロゲン化金属塩等を濾過等により除去し、次いで濃縮や再結晶等の後処理を施すことにより、式(I)のスルホニウム塩を得ることができる。

【0020】式(I')、(I'a)で示されるスルホニウム塩は、公知の方法に準じて製造することが可能である。例えは、D. N. Kevill et al., J. Am. Chem. Soc., Vol. 108, 1579-1585 (1986) に記載の方法を応用して製造することができる。

【0021】式(I)、(I')、(Ia)、(I'a)で示されるスルホニウム塩の具体的な例としては、次に挙げた化合物を挙げることができる。

*オキソシクロヘキシル基、2-オキソシクロペンチル基、カンファー基などが挙げられる。

【0016】式(I)、(Ia)で示されるスルホニウム塩は、公知の方法に準じて製造することが可能である。例えば、J. V. Crivello et al., J. Polymer Science., Polymer Chemistry Edition, Vol. 17, 2877-2892 (1979) に記載の方法を応用して、次の反応スキームに従って製造することができる。

〔0017〕

ウム トリフルオロメタンスルホナート、ジメチル（2-オキソヘキシル）スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、ジメチル（2-オキソヘプチル）スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、ジメチル（2-オキソオクチル）スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、ジメチル（3-メチル-2-オキソブチル）スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、3,3-ジメチル-2-オキソブチル ジメチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、2-シクロヘキシル-2-オキソエチル ジメチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、2-シクロペニチル-2-オキソエチル ジメチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、

【0023】ジエチル(2-オキソプロピル)スルホニアム トリフルオロメタンスルホナート、ジエチル(2-オキソブチル)スルホニアム トリフルオロメタンスルホナート、ジエチル(2-オキソベンチル)スルホニアム トリフルオロメタンスルホナート、ジエチル(2-オキソヘキシル)スルホニアム トリフルオロメタンスルホナート、ジエチル(2-オキソヘプチル)スルホニアム トリフルオロメタンスルホナート、ジエチル(2-オキソオクチル)スルホニアム トリフルオロメタンスルホナート、ジエチル(3-メチル-2-オキソブチル)スルホニアム トリフルオロメタンスルホナート、3,3-ジメチル-2-オキソブチル ジエチルスルホニアム トリフルオロメタンスルホナート、2-シクロヘキシル-2-オキソエチル ジエチルスルホニアム トリフルオロメタンスルホナート、2-シクロヘンチル-2-オキソエチル ジエチルスルホニアム、トリフルオロメタンスルホナート。

【0024】ジブチル(2-オキソフロセト)スルホ酸ウム、トリツルオキメタンスルホサート、ジブチル(2-オキソフチル)スルホ酸ウム、トリツルオキメタンスルホサート、ジブチル(2-オキソヘンゼン)スルホ酸ウム、トリツルオキメタンスルホサート、ジブチル(2-オキソヘンゼン)スルホ酸ウム、トリツルオキメタンスルホサート、ジブチル(2-

一オキソヘキシル) スルホニウム トリフルオロメタン
スルホナート、ジブチル (2-オキソヘプチル) スルホ
ニウム トリフルオロメタンスルホナート、ジブチル
(2-オキソオクチル) スルホニウム トリフルオロメ
タンスルホナート、ジブチル (3-メチル-2-オキソ
ブチル) スルホニウム トリフルオロメタンスルホナ
ト、ジブチル (3, 3-ジメチル-2-オキソブチル) ス
ルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、ジブチ
ル (2-シクロヘキシル-2-オキソエチル) スルホ
ニウム トリフルオロメタンスルホナート、ジブチル
(2-シクロペンチル-2-オキソエチル) スルホニ
ウム トリフルオロメタンスルホナート、ジイソプロピ
ル (2-オキソプロピル) スルホニウム トリフルオロ
メタンスルホナート、ジイソプロピル (2-オキソブチ
ル) スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、
ジイソプロピル (2-オキソペンチル) スルホニウム
トリフルオロメタンスルホナート、ジイソプロピル (2
-オキソヘキシル) スルホニウム トリフルオロメタン
スルホナート、ジイソプロピル (2-オキソヘプチル)
スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、ジイ
ソプロピル (2-オキソオクチル) スルホニウム トリ
フルオロメタンスルホナート、ジイソプロピル (3-メ
チル-2-オキソブチル) スルホニウム トリフルオロ
メタンスルホナート、

ソオクチル チアシクロヘキサニウム パーフルオロオクタンスルホナート、3-メチル-2-オキソブチルチアシクロヘキサニウム パーフルオロオクタンスルホナート、3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロヘキサニウム パーフルオロオクタンスルホナート、

【0051】2-シクロヘキシル-2-オキソエチル
チアシクロヘキサンウム パーフルオロオクタンスルホ
ナート、2-シクロペンチル-2-オキソエチル チア
シクロヘキサンウム パーフルオロオクタンスルホナ
ト、2-オキソプロピル (1, 4-チオキサンウム)

パーフルオロオクタンスルホナート、2-オキソブチル（1, 4-チオキサニウム） パーフルオロオクタンスルホナート、2-オキソベンチル（1, 4-チオキサニウム） パーフルオロオクタンスルホナート、2-オキソヘキシル（1, 4-チオキサニウム） パーフルオロオクタンスルホナート、2-オキソヘプチル（1, 4-チオキサニウム） パーフルオロオクタンスルホナート、2-オキソオクチル（1, 4-チオキサニウム） パーフルオロオクタンスルホナート、3-メチル-2-オキソブチル（1, 4-チオキサニウム）

パーフルオロオクタンスルホナート、3,3-ジメチル-2-オキソブチル（1,4-チオキサニウム）
パーフルオロオクタンスルホナート、

【0052】2-シクロヘキシル-2-オキソエチル
(1, 4-チオキサンウム) パーフルオロオクタンスルホナート、2-シクロベンチル-2-オキソエチル
(1, 4-チオキサンウム) パーフルオロオクタンスルホナート、2-オキソプロピル (4-オキソチアシクロヘキサンウム) パーフルオロオクタンスルホナート、2-オキソブチル (4-オキソチアシクロヘキサンウム) パーフルオロオクタンスルホナート、2-オキソベンチル (4-オキソチアシクロヘキサンウム)

パーフルオロオクタンスルホナート、2-オキソヘキシル（4-オキソチアシクロヘキサニウム） パーフルオロオクタンスルホナート、2-オキソヘプチル（4-オキソチアシクロヘキサニウム） パーフルオロオクタンスルホナート、2-オキソオクチル（4-オキソチアシクロヘキサニウム） パーフルオロオクタンスルホナート、3-メチル-2-オキソブチル（4-オキソチアシクロヘキサニウム） パーフルオロオクタンスルホナート、3,3-ジメチル-2-オキソブチル（4-オキソチアシクロヘキサニウム） パーフルオロオクタンスルホナート、

【0053】2-シクロヘキシル-2-オキソエチル
(1-オキソエチクロヘキシル)、ハーフメチル
オクタンスルホサート、2-シクロベンチル-2-オキ
ソエチル、(1-オキソチオシクロヘキシル)、ハ
ーフメチルオクタニスルホサート、2-オキソブロモ

ルホナート、2-オキソブチル (1, 4-ジチアニウム) パーフルオロオクタンスルホナート、2-オキソペンチル (1, 4-ジチアニウム) パーフルオロオクタンスルホナート、2-オキソヘキシル (1, 4-ジチアニウム) パーフルオロオクタンスルホナート、2-オキソヘプチル (1, 4-ジチアニウム) パーフルオロオクタンスルホナート、3-メチル-2-オキソブチル (1, 4-ジチアニウム) パーフルオロオクタンスルホナート、3, 3-ジメチル-2-オキソブチル (1, 4-ジチアニウム) パーフルオロオクタンスルホナート、

【0054】2-シクロヘキシル-2-オキソエチル
(1, 4-ジチアニウム) パーフルオロオクタンスル
ホナート、2-シクロペンチル-2-オキソエチル

(1, 4-ジチアニウム) パーフルオロオクタンスルホナート、2-オキソシクロヘキシル チアシクロペニタニウム パーフルオロオクタンスルホナート、ジメチル (2-オキソプロピル) スルホニウム ブタンスルホナート、ジメチル (2-オキソブチル) スルホニウム ブタンスルホナート、ジメチル (2-オキソベンチル) スルホニウム ブタンスルホナート、ジメチル (2-オキソヘキシル) スルホニウム ブタンスルホナート、ジメチル (2-オキソヘプチル) スルホニウム ブタンスルホナート、ジメチル (2-オキソオクチル) スルホニウム ブタンスルホナート、ジメチル (3-メチル-2-オキソブチル) スルホニウム ブタンスルホナート、ジメチル (3, 3-ジメチル-2-オキソブチル) ジメチルスルホニウム ブタンスルホナート、

【0055】2-シクロヘキシル-2-オキソエチルジメチルスルホニウム ブタンスルホナート、2-シクロペンチル-2-オキソエチル ジメチルスルホニウム
ブタンスルホナート、ジェチル(2-オキソプロピル)スルホニウム ブタンスルホナート、ジェチル(2-オキソブチル)スルホニウム ブタンスルホナート、
ジェチル(2-オキソペンチル)スルホニウム ブタンスルホナート、ジエチル(2-オキソヘキシル)スルホニウム ブタンスルホナート、ジエチル(2-オキソヘ
ブチル)スルホニウム ブタンスルホナート、ジエチル(2-オキソオクチル)スルホニウム ブタンスルホナート、ジェチル(3-メチル-2-オキソブチル)スル
ホニウム ブタンスルホナート、3,3-ジメチル-2-オキソブチル ジエチルスルホニウム、ブタンスルホナート、

【0056】2-シクロヘキシル-2-オキソエチル
ジエチルホモエウム、ブタンスルホナート、2-シク
ロパンチル-2-オキソエチル、ジエチルスルホニウム
ブタンスルホナート、ジブチル-2-オキソエチ
ル、スルホニウム、ブタンスルホナート、ジブチル-2
オキソエチルスルホニウム、ブタンスルホナート。

ジブチル（2-オキソペンチル）スルホニウム ブタン
スルホナート、ジブチル（2-オキソヘキシル）スルホ
ニウム ブタンスルホナート、ジブチル（2-オキソヘ
プチル）スルホニウム ブタンスルホナート、ジブチル
(2-オキソオクチル) スルホニウム ブタンスルホナ
ート、ジブチル（3-メチル-2-オキソブチル）スル
ホニウム ブタンスルホナート、ジブチル（3,3-ジ
メチル2-オキソブチル）スルホニウム ブタンスルホ
ナート、ジブチル（2-シクロヘキシル-2-オキソエ
チル）スルホニウム ブタンスルホナート、ジブチル
(2-シクロヘンチル-2-オキソエチル) スルホニ
ウム ブタンスルホナート、ジイソプロピル（2-オキ
ソプロピル）スルホニウム ブタンスルホナート、ジイ
ソプロピル（2-オキソブチル）スルホニウム ブタン
スルホナート、ジイソプロピル（2-オキソヘンチル）
スルホニウム ブタンスルホナート、ジイソプロピル
(2-オキソヘキシル) スルホニウム ブタンスルホナ
ート、ジイソプロピル（2-オキソヘプチル）スルホニ
ウム ブタンスルホナート、ジイソプロピル（2-オキ
ソオクチル）スルホニウム ブタンスルホナート、ジイ
ソプロピル（3-メチル-2-オキソブチル）スルホニ
ウム ブタンスルホナート、3,3-ジメチル2-オキ
ソブチル ジイソプロピル スルホニウム ブタンスル
ホナート、

【0057】2-シクロヘキシル-2-オキソエチルジイソプロピルスルホニウム ブタンスルホナート、2-シクロペンチル-2-オキソエチル ジイソプロピルスルホニウム ブタンスルホナート、tert-ブチルメチル(2-オキソプロピル)スルホニウム ブタンスルホナート、tert-ブチルメチル(2-オキソブチル)スルホニウム ブタンスルホナート、tert-ブチルメチル(2-オキソベンチル)スルホニウム ブタンスルホナート、tert-ブチルメチル(2-オキソヘキシル)スルホニウム ブタンスルホナート、tert-ブチルメチル(2-オキソヘプチル)スルホニウム ブタンスルホナート、tert-ブチルメチル(2-オキソオクチル)スルホニウム ブタンスルホナート、tert-ブチルメチル(3-メチル-2-オキソブチル)スルホニウム ブタンスルホナート、tert-ブチルメチル(3,3-ジメチル-2-オキソブチル)スルホニウム ブタンスルホナート、tert-ブチルメチル(2-シクロヘキシル-2-オキソエチル)スルホニウム ブタンスルホナート、tert-ブチルメチル(2-シクロペンチル-2-オキソエチル)スルホニウム ブタンスルホナート、

【0058】シクロヘキシルメチル(2-オキソブロヒル)スルホニウム、ブタンスルホナート、シクロヘキシルメチル(2-オキソブロヒル)スルホニウム、ブタノスルホナート、2-オキソブロヒル

ベンチル) スルホニウム ブタンスルホナート、シクロヘキシリメチル(2-オキソヘキシリ) スルホニウム ブタンスルホナート、シクロヘキシリメチル(2-オキソヘプチル) スルホニウム ブタンスルホナート、シクロヘキシリメチル(2-オキソオクチル) スルホニウム ブタンスルホナート、シクロヘキシリメチル(3-メチル-2-オキソブチル) スルホニウム ブタンスルホナート、シクロヘキシリ(3,3-ジメチル2-オキソブチル) メチルスルホニウム ブタンスルホナート、シクロヘキシリ(2-シクロヘキシリ-2-オキソエチル) メチルスルホニウム ブタンスルホナート、シクロヘキシリ(2-シクロペンチル-2-オキソエチル) メチルスルホニウム ブタンスルホナート、2-オキソプロピル チアシクロペントニウム ブタンスルホナート、2-オキソブチル チアシクロペントニウム ブタンスルホナート、2-オキソペンチル チアシクロペントニウム ブタンスルホナート、2-オキソヘキシリ チアシクロペントニウム ブタンスルホナート、2-オキソヘプチル チアシクロペントニウム ブタンスルホナート、2-オキソオクチル チアシクロペントニウム ブタンスルホナート、3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロペントニウム ブタンスルホナート、

【0059】2-シクロヘキシル-2-オキソエチル
チアシクロペンタニウム ブタンスルホナート、2-シ
クロペンチル-2-オキソエチル チアシクロペンタニ
ウム ブタンスルホナート、2-オキソプロピル チア
シクロヘキサニウム ブタンスルホナート、2-オキソ
ブチル チアシクロヘキサニウム ブタンスルホナ
ト、2-オキソペンチル チアシクロヘキサニウム ブ
タンスルホナート、2-オキソヘキシル チアシクロヘ
キサニウム ブタンスルホナート、2-オキソヘプチル
チアシクロヘキサニウム ブタンスルホナート、2-
オキソオクチル チアシクロヘキサニウム ブタンスル
ホナート、3-メチル-2-オキソブチル チアシクロ
ヘキサニウム ブタンスルホナート、3,3-ジメチル
-2-オキソブチル チアシクロヘキサニウム ブタン
スルホナート、

【0060】2-シクロヘキシル-2-オキソエチル
 チアシクロヘキサニウム ブタンスルホナート、2-シクロペンチル-2-オキソエチル チアシクロヘキサニウム ブタンスルホナート、2-オキソブロピル
 (1, 4-チオキサニウム) ブタンスルホナート、2-オキソブチル (1, 4-チオキサニウム) ブタンスルホナート、2-オキソベンチル (1, 1-チオキサニウム) ブタンスルホナート、2-オキソヘキシル
 (1, 4-チオキサニウム) ブタンスルホナート、2-オキソペタノール (1, 1-チオキサニウム) ブタンスルホナート、2-オキソオクチル (1, 1-チ

オキサニウム) ブタンスルホナート、3-メチル-2-
-オキソブチル (1, 4-チオキサニウム) ブタン
スルホナート、3, 3-ジメチル-2-オキソブチル
(1, 4-チオキサニウム) ブタンスルホナート、
【0061】2-シクロヘキシル-2-オキソエチル
(1, 4-チオキサニウム) ブタンスルホナート、2-
-シクロヘンチル-2-オキソエチル (1, 4-チオ
キサニウム) ブタンスルホナート、2-オキソプロピ
ル (4-オキソチアシクロヘキサニウム) ブタン
スルホナート、2-オキソブチル (4-オキソチアシ
クロヘキサニウム) ブタンスルホナート、2-オキソペ
ンチル (4-オキソチアシクロヘキサニウム) ブタ
ンスルホナート、2-オキソヘキシル (4-オキソチ
アシクロヘキサニウム) ブタンスルホナート、2-オ
キソヘプチル (4-オキソチアシクロヘキサニウム)

ブタンスルホナート、2-オキソオクチル (4-オキソチアシクロヘキサニウム) ブタンスルホナート、3-メチル-2-オキソブチル (4-オキソチアシクロヘキサニウム) ブタンスルホナート、3,3-ジメチル-2-オキソブチル (4-オキソチアシクロヘキサニウム) ブタンスルホナート、

【0062】2-シクロヘキシル-2-オキソエチル
(4-オキソチアシクロヘキサニウム) ブタンスルホ
ナート、2-シクロペンチル-2-オキソエチル (4
-オキソチアシクロヘキサニウム) ブタンスルホナ
ト、2-オキソプロピル (1、4-ジチアニウム)

ブタンスルホナート、2-オキソブチル (1, 4-ジチアニウム) ブタンスルホナート、2-オキソベンチル (1, 4-ジチアニウム) ブタンスルホナート、2-オキソヘキシル (1, 4-ジチアニウム) ブタンスルホナート、2-オキソヘプチル (1, 4-ジチアニウム) ブタンスルホナート、2-オキソオクチル

(1, 4-ジチアニウム) ブタンスルホナート、3-メチル-2-オキソブチル (1, 4-ジチアニウム) ブタンスルホナート、3, 3-ジメチル-2-オキソブチル (1, 4-ジチアニウム) ブタンスルホナート、

【0063】2-シクロヘキシル-2-オキソエチル
 (1, 4-ジチアニウム) ブタンスルホナート、2-シクロペンチル-2-オキソエチル (1, 4-ジチアニウム) ブタンスルホナート、2-オキソシクロヘキシル チアシクロベンタエニウム ブタンスルホナート、ジメチル (2-オキソプロピル) スルホエニウム p-トルエンスルホナート、ジメチル (2-オキソブチル) スルホエニウム p-トルエンスルホナート、ジメチル (2-オキソベンチル) スルホエニウム p-トルエンスルホナート、ジメチル (2-オキソヘキシル) スルホエニウム p-トルエンスルホナート、ジメチル (2-オキソオクチル) スルホエニウム p-トルエンスルホナート、ジメチル (2-オキソノナ

エンスルホナート、ジメチル(3-メチル-2-オキソブチル)スルホニウム p-トルエンスルホナート、3,3-ジメチル-2-オキソブチルジメチルスルホニウム p-トルエンスルホナート、

【0064】2-シクロヘキシル-2-オキソエチルジメチルスルホニウム p-トルエンスルホナート、2-シクロヘキシル-2-オキソエチル ジメチルスルホニウム p-トルエンスルホナート、ジエチル(2-オキソプロピル)スルホニウム p-トルエンスルホナート、ジエチル(2-オキソブチル)スルホニウム p-トルエンスルホナート、ジエチル(2-オキソベンチル)スルホニウム p-トルエンスルホナート、ジエチル(2-オキソヘキシル)スルホニウム p-トルエンスルホナート、ジエチル(2-オキソヘプチル)スルホニウム p-トルエンスルホナート、ジエチル(2-オキソオクチル)スルホニウム p-トルエンスルホナート、ジエチル(3-メチル-2-オキソブチル)スルホニウム p-トルエンスルホナート、3,3-ジメチル-2-オキソブチル ジエチルスルホニウム p-トルエンスルホナート、

メチル2-オキソブチル ジイソプロピル スルホニウム p-トルエンスルホナート、

【0066】2-シクロヘキシル-2-オキソエチルジイソプロピルスルホニウム p-トルエンスルホナート、2-シクロペンチル-2-オキソエチル ジイソプロピルスルホニウム p-トルエンスルホナート、tert-ブチル メチル(2-オキソプロピル)スルホニウム p-トルエンスルホナート、tert-ブチル メチル(2-オキソブチル)スルホニウム p-トルエンスルホナート、tert-ブチル メチル(2-オキソペンチル)スルホニウム p-トルエンスルホナート、tert-ブチル メチル(2-オキソヘキシル)スルホニウム p-トルエンスルホナート、tert-ブチル メチル(2-オキソヘプチル)スルホニウム p-トルエンスルホナート、tert-ブチル メチル(2-オキソオクチル)スルホニウム p-トルエンスルホナート、tert-ブチル メチル(3-メチル-2-オキソブチル)スルホニウム p-トルエンスルホナート、tert-ブチル (3,3-ジメチル-2-オキソブチル) メチル スルホニウム p-トルエンスルホナート、tert-ブチル (2-シクロヘキシル-2-オキソエチル) メチルスルホニウム p-トルエンスルホナート、tert-ブチル (2-シクロペンチル-2-オキソエチル) メチルスルホニウム p-トルエンスルホナート、

【0067】シクロヘキシリ メチル (2-オキソプロピル) スルホニウム p-トルエンスルホナート、シクロヘキシリ メチル (2-オキソブチル) スルホニウム p-トルエンスルホナート、シクロヘキシリ メチル (2-オキソベンチル) スルホニウム p-トルエンスルホナート、シクロヘキシリ メチル (2-オキソヘキシリ) スルホニウム p-トルエンスルホナート、シクロヘキシリ メチル (2-オキソヘプチル) スルホニウム p-トルエンスルホナート、シクロヘキシリ メチル (2-オキソオクチル) スルホニウム p-トルエンスルホナート、シクロヘキシリ メチル (3-メチル-2-オキソブチル) スルホニウム p-トルエンスルホナート、シクロヘキシリ (3,3-ジメチル-2-オキソブチル) メチル スルホニウム p-トルエンスルホナート、シクロヘキシリ (2-シクロヘキシリ-2-オキソエチル) メチルスルホニウム p-トルエンスルホナート、シクロヘキシリ (2-シクロベンチル-2-オキソエチル) メチルスルホニウム p-トルエンスルホナート。

【0068】2-オキソプロピル-チアシクロパンタニウム、p-トルエンスルホナート、2-オキソゾチル-チアシクロパンタニウム、p-トルエンスルホナート、2-オキソベンジル-チアシクロパンタニウム、p-トルエンスルホナート、2-オキソベニジル-チアシクロパンタニウム、p-トルエンスルホナート。

ヘプチル チアシクロペンタニウム p-トルエンスルホナート、2-オキソオクチル チアシクロペンタニウム p-トルエンスルホナート、3-メチル-2-オキソブチル チアシクロペンタニウム p-トルエンスルホナート、3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロペンタニウム p-トルエンスルホナート、2-シクロヘキシル-2-オキソエチル チアシクロペンタニウム p-トルエンスルホナート、2-シクロペンチル-2-オキソエチル チアシクロペンタニウム p-トルエンスルホナート、2-オキソプロピル チアシクロヘキサニウム p-トルエンスルホナート、2-オキソブチル チアシクロヘキサニウム p-トルエンスルホナート、2-オキソベンチル チアシクロヘキサニウム p-トルエンスルホナート、2-オキソヘキシル チアシクロヘキサニウム p-トルエンスルホナート、2-オキソヘプチル チアシクロヘキサニウム p-トルエンスルホナート、2-オキソオクチル チアシクロヘキサニウム p-トルエンスルホナート、3-メチル-2-オキソブチル チアシクロヘキサニウム p-トルエンスルホナート、3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロヘキサニウム p-トルエンスルホナート、

【0069】2-シクロヘキシル-2-オキソエチル
チアシクロヘキサニウム p-トルエンスルホナート、
2-シクロペンチル-2-オキソエチル チアシクロヘ
キサニウム p-トルエンスルホナート、2-オキソブ
ロピル (1, 4-チオキサニウム) p-トルエンス
ルホナート、2-オキソブチル (1, 4-チオキサニ
ウム) p-トルエンスルホナート、2-オキソベンチ
ル (1, 4-チオキサニウム) p-トルエンスルホ
ナート、2-オキソヘキシル (1, 4-チオキサニウ
ム) p-トルエンスルホナート、2-オキソヘプチル
(1, 4-チオキサニウム) p-トルエンスルホナ
ート、2-オキソオクチル (1, 4-チオキサニウ
ム) p-トルエンスルホナート、3-メチル-2-オ
キソブチル (1, 4-チオキサニウム) p-トルエ
ンスルホナート、3, 3-ジメチル-2-オキソブチル
(1, 4-チオキサニウム) p-トルエンスルホナ
ート、

40 [0070] 2-シクロヘキシル-2-オキソエチル
 (1, 4-チオキサンウム) p-トルエンスルホナート、2-シクロペンチル-2-オキソエチル (1, 4-チオキサンウム) p-トルエンスルホナート、2-オキソプロピル (4-オキソチアシクロヘキサンウム) p-トルエンスルホナート、2-オキソブチル (4-オキソチアシクロヘキサンウム) p-トルエンスルホナート、2-オキソベンチル (4-オキソチアシクロヘキサンウム) p-トルエンスルホナート、2-オキソヘキシル (4-オキソチアシクロヘキサンウム)

ウム カンファースルホナート、tert-ブチル メチル (2-オキソオクチル) スルホニウム カンファースルホナート、tert-ブチル メチル (3-メチル-2-オキソブチル) スルホニウム カンファースルホナート、tert-ブチル (3,3-ジメチル2-オキソブチル) メチル スルホニウム カンファースルホナート、tert-ブチル (2-シクロヘキシリ-2-オキソエチル) メチルスルホニウム カンファースルホナート、tert-ブチル (2-シクロペンチル-2-オキソエチル) メチルスルホニウム カンファースルホナート、シクロヘキシリ メチル (2-オキソプロピル) スルホニウム カンファースルホナート、
【0076】シクロヘキシリ メチル (2-オキソブチル) スルホニウム カンファースルホナート、シクロヘキシリ メチル (2-オキソペンチル) スルホニウム カンファースルホナート、シクロヘキシリ メチル (2-オキソヘキシリ) スルホニウム カンファースルホナート、シクロヘキシリ メチル (2-オキソヘブチル) スルホニウム カンファースルホナート、シクロヘキシリ メチル (3-メチル-2-オキソブチル) スルホニウム カンファースルホナート、シクロヘキシリ (2-シクロヘキシリ-2-オキソエチル) メチル スルホニウム カンファースルホナート、シクロヘキシリ (2-オキソエチル) メチルスルホニウム カンファースルホナート、2-オキソプロピル チアシクロペニタニウム カンファースルホナート、2-オキソブチル チアシクロペニタニウム カンファースルホナート、3-メチル-2-オキソブチル チアシクロペニタニウム カンファースルホナート、3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロペニタニウム カンファースルホナート、

【007】2-シクロヘキシル-2-オキソエチル
チアシクロパンタニウム カンファースルホナート、2-
シクロベンチル-2-オキソエチル チアシクロベン
タニウム、カンファースルホナート、2-オキソツリヒ
ル チアシクロヘキサニウム カンファースルホナ
ト、2-オキソブチル チアシクロヘキサニウム、カ
ンファースルホナート、2-オキソベンチル チアシクロ
ヘキサニウム、カンファースルホナート、2-オキソハ
キシリル チアシタロヘキサニウム、カンファースルホ
ナート、2-オキソバフチル チアシタロヘキサニウム、

カンファースルホナート、2-オキソオクチル チアシクロヘキサンウム カンファースルホナート、3-メチル-2-オキソブチル チアシクロヘキサンウム カンファースルホナート、3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロヘキサンウム カンファースルホナート、

【0078】2-シクロヘキシル-2-オキソエチル
チアシクロヘキサニウム カンファースルホナート、2-
シクロペンチル-2-オキソエチル チアシクロヘキ
サニウム カンファースルホナート、2-オキソプロピ
ル (1, 4-チオキサニウム) カンファースルホナ
ート、2-オキソブチル (1, 4-チオキサニウム)
カンファースルホナート、2-オキソペンチル
(1, 4-チオキサニウム) カンファースルホナ
ート、2-オキソヘキシル (1, 4-チオキサニウム)
カンファースルホナート、2-オキソヘプチル
(1, 4-チオキサニウム) カンファースルホナ
ート、2-オキソオクチル (1, 4-チオキサニウム)
カンファースルホナート、3-メチル-2-オキソブ
チル (1, 4-チオキサニウム) カンファースルホ
ナート、3, 3-ジメチル-2-オキソブチル (1,
4-チオキサニウム) カンファースルホナート、
【0079】2-シクロヘキシル-2-オキソエチル
(1, 4-チオキサニウム) カンファースルホナ
ート、2-シクロペンチル-2-オキソエチル (1, 4-
チオキサニウム) カンファースルホナート、2-オ
キソプロピル (4-オキソチアシクロヘキサニウム)

カンファースルホナート、2-オキソブチル (4-オキソチアシクロヘキサニウム) カンファースルホナート、2-オキソベンチル (4-オキソチアシクロヘキサニウム) カンファースルホナート、2-オキソヘキシル (4-オキソチアシクロヘキサニウム) カンファースルホナート、2-オキソヘプチル (4-オキソチアシクロヘキサニウム) カンファースルホナート、2-オキソオクチル (4-オキソチアシクロヘキサニウム) カンファースルホナート、3-メチル-2-オキソブチル (4-オキソチアシクロヘキサニウム) カンファースルホナート、3,3-ジメチル-2-オキソブチル (4-オキソチアシクロヘキサニウム) カンファースルホナート、

ヘプチル (1, 4-ジチアニウム) カンファースルホナート、2-オキソオクチル (1, 4-ジチアニウム) カンファースルホナート、3-メチル-2-オキソブチル (1, 4-ジチアニウム) カンファースルホナート、3, 3-ジメチル-2-オキソブチル (1, 4-ジチアニウム) カンファースルホナート、2-シクロヘキシル-2-オキソエチル (1, 4-ジチアニウム) カンファースルホナート、2-シクロペンチル-2-オキソエチル (1, 4-ジチアニウム)
カンファースルホナート

2-オキソシクロヘキシル チアシクロペンタニウム
カンファースルホナートなど。

【0081】式(I)又は式(I')で示されるスルホニウム塩は、レジスト組成物に添加することにより、ラインエッジラフネスが向上するという効果を有する。本発明におけるレジスト組成物では、酸発生剤として、かかる式(I)で示されるスルホニウム塩及び式(I')で示されるスルホニウム塩から選ばれるスルホニウム塩とともに、式(Ha)で示されるトリフェニルスルホニウム塩及び(Hb)で示されるジフェニルヨードニウム塩から選ばれる少なくとも1種のオニウム塩が用いられる。かかるオニウム塩系酸発生剤を併用することにより、式(I)又は式(I')のスルホニウム塩系酸発生剤を単独で用いた場合に比べ、感度と解像度をより向上することができる。また、式(Ha)及び(Hb)から選ばれる少なくとも1種のオニウム塩系酸発生剤を単独で用いた場合に比べ、式(I)又は式(I')で示されるスルホニウム塩を併用することにより、ラインエッジラフネスをより向上することができる。

【0082】次に、本発明において必須の成分となるトリフェニルスルホニウム塩及びジフェニルヨードニウム塩から選ばれる少なくとも1種のオニウム塩を表す式(Ha)及び(Hb)において、P¹、P²、P³、P⁴及びP⁵はそれぞれ、互いに独立に水素、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表し、アルキル基及びアルコキシ基は、炭素数3以上の場合は直鎖でも分岐していてもよい。具体的なアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられ、アルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。また式(Ha)及び(Hb)において、陰イオンを構成するP⁶SO₃⁻、P⁷SO₃⁻は、有機スルホナートイオンを表す。ここで、P⁶、P⁷は、それぞれ独立に、炭素数1～12程度の有機基であれば良く、例えば炭素数1～8のハーフリオキドリカル基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数6～12の芳香族基、カンファー基であることができる。炭素数1～8のハーフリオキドリカル基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数6～12の芳香族基等の具体例としては、前記したも

のと同様のものが挙げられる。

【0083】式(Ha)で示されるトリフェニルスルホニウム塩、式(Hb)で示されるジフェニルヨードニウム塩は、市販品があれば、それをそのまま用いることができるほか、常法に従って製造することも可能である。トリフェニルスルホニウム塩(Ha)の製法としては、例えば、相当するトリフェニルスルホニウムプロマイドを目的とする化合物の陰イオンと同じスルホン酸の銀塩と反応させる方法や、Chem. Pharm. Bull., Vol. 29, 3

10 753 (1981) の記載に準じて、相当するジフェニルスルホキシドとベンゼン系化合物とパーカルオロアルカンスルホン酸とを、トリフルオロ酢酸無水物の存在下で反応させる方法、特開平8-311018号公報の記載に準じて、相当するアリールグリニヤ試薬を塩化チオニルと反応させ、次いでトリオルガノシリルハライドと反応させてトリアリールスルホニウムハライドとした後、目的とする化合物の陰イオンと同じスルホン酸の銀塩と反応させる方法などにより製造できる。また、式(Ha)中のP¹、P²及び/又はP³が水酸基である化合物は、上記特開平8-311018号公報の記載に準じて、ベンゼン環上にtert-ブチル基を有するトリフェニルスルホニウム塩を、その化合物の陰イオンと同じスルホン酸で処理してtert-ブチル基を脱離することにより製造できる。

【0084】また、ジフェニルヨードニウム塩(Hb)の製法としては、例えば、J. Am. Chem. Soc., vol. 81, 342 (1959) の記載に準じて、ヨージル硫酸と相当するアリール化合物を反応させた後、目的とする化合物の陰イオンと同じスルホン酸を加える方法や、無水酢酸と発煙硝酸の混合液中にヨウ素とトリフルオロ酢酸を加えて得られる反応生成物と相当するアリール化合物を反応させた後目的とする化合物の陰イオンと同じスルホン酸を加える方法、特開平9-179302号公報の記載に準じて、相当するアリール化合物と無水酢酸、ヨウ素酸カリウムの混合物に濃硫酸を滴下して反応させた後、目的とする化合物の陰イオンと同じスルホン酸を加える方法などにより製造できる。

【0085】式(Ha)、(Hb)に相当するトリフェニルスルホニウム塩、ジフェニルヨードニウム塩の具体例としては、次のような化合物を挙げることができる。

【0086】トリフェニルスルホニウム メタンスルホナート、トリフェニルスルホニウム エタンスルホナート、トリフェニルスルホニウム ブタンスルホナート、トリフェニルスルホニウム パーカルオロブタンスルホナート、トリフェニルスルホニウム p-トルエンスルホナート、トリフェニルスルホニウム カンファースルホナート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム メタンスルホナート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム エタンスルホナート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ベンゼンスル

ホナート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム
p-トルエンスルホナート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム カンファースルホナート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホナート、4-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム パーフルオロオクタンスルホナート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホナート、4-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホナート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホナート、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム パーフルオロオクタンスルホナート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウム パーフルオロオクタンスルホナート、

【0087】ジフェニルヨードニウム パーフルオロブタンスルホナート、ジ(4-メトキシフェニル)ヨードニウム パーフルオロオクタンスルホナート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム パーフルオロオクタンスルホナート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム メタンスルホナート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム エタンスルホナート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ブタンスルホナート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ベンゼンスルホナート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム p-トルエンスルホナート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム カンファースルホナート、など。

【0088】次に、本発明のレジスト組成物を構成する樹脂成分について説明する。この樹脂は、酸に不安定な基を持つ重合単位を有する、化学増幅型ポジ型レジスト用の樹脂は、それ自体ではアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用により一部の基が解裂し、解裂後はアルカリ可溶性となるものである。本発明における酸に不安定な基も、このように従来から知られている各種のものであることができる。酸に不安定な基として具体的には、カルボン酸の各種エステル、例えば、メチルエステル及びtert-ブチルエステルに代表されるアルキルエステル、メトキシメチルエステル、エトキシメチルエステル、1-エトキシエチルエステル、1-イソブロキシエチルエステル、1-イソプロポキシエチルエステル、1-(2-メトキシエトキシ)エチルエステル、1-(2-アセトキシエトキシ)エチルエスチル、1-(2-(1-アダマンチルオキシ)エトキシ)エチルエスチル、1-(2-(1-アダマンチンラムノサキシ)エトキシ)エチルエスチル、

10 20 30 40 50

ル、テトラヒドロー-2-フリルエステル及びテトラヒドロ-2-ピラニルエステルのようなアセタール型エステル、イソポルニルエステル及び2-アルキル-2-アダマンチルエステル、1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルエステルのような脂環式エステルなどが挙げられる。このようなカルボン酸エステルを有する重合単位へ導くモノマーは、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステルのような(メタ)アクリル系のものでもよいし、ノルボルネンカルボン酸エステル、トリシクロデセンカルボン酸エステル、テトラシクロデセンカルボン酸エステルのように、カルボン酸エステル基が脂環式モノマーに結合したものでもよい。

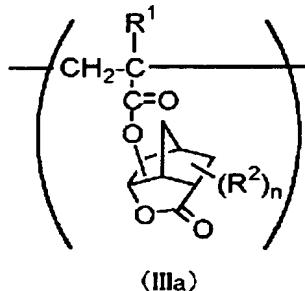
【0089】このようなモノマーのうち、酸の作用により解裂する基として例えば2-アルキル-2-アダマンチル、1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルのような脂環族を含む嵩高い基を有するものを使用すると解像度が優れるので好ましい。このような嵩高い基を含むモノマーとしては、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル、(メタ)アクリル酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-アルキル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルなどが挙げられる。とりわけ(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルをモノマーとして用いた場合は、解像度が優れるので好ましい。このような(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルの代表例としては、例えばアクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、アクリル酸2-n-ブチル-2-アダマンチルなどが挙げられる。これらの中では、特に(メタ)アクリル酸2-エチル-2-アダマンチルを用いた場合、感度、耐熱性のバランスが良いので好ましい。もちろん必要に応じて、酸の作用により解裂する基を持つ他のモノマーを併用してもよい。

【0090】(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルは通常、2-アルキル-2-アダマンタノール又はその金属塩とアクリル酸ハライド又はメタクリル酸ハライドとの反応により製造できる。

【0091】本発明における樹脂は、上記のような酸に不安定な基を有する重合単位の他に、酸の作用により解裂しないか又は解裂しにくい他の重合単位を含有することも、もちろん可能である。含有しうる他の重合単位としては、例えば、アクリル酸やメタクリル酸のような遊離のカルボン酸基を有するモノマーの重合単位、無水マレイン酸や無水イタコン酸のような脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位、2-ノルボルネンの重合単位、(メタ)アクリロニトリルの重合単位、各種(メタ)アクリル酸エステル類の重合単位などを挙げること

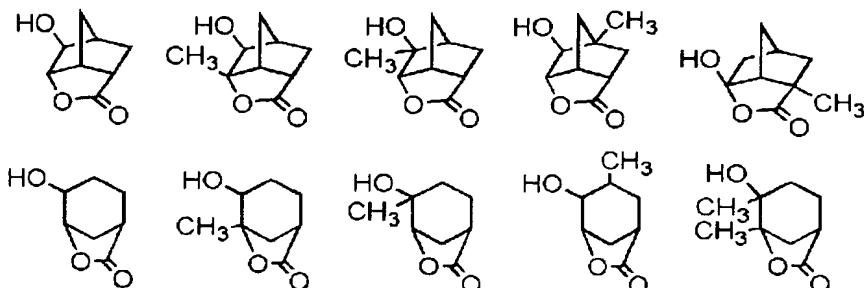
ができる。ArF露光の場合は光吸收が大きくて好ましくはないが、KrF露光の場合は光吸收の問題が無いので、ヒドロキシスチレンの重合単位を用いることができる。

【0092】特に、p-ヒドロキシスチレンの重合単位、m-ヒドロキシスチレンの重合単位、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、*



【0094】(式中、R¹、R²は互いに独立に水素、メチル又はトリフルオロメチルを表し、nは1~3の数を表す。)

【0095】(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルは市販されているが、例えば対応するヒドロキシアダマンタンを(メタ)アクリル酸又はそのハライドと反応させることにより、製造することもできる。また、(メタ)アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンは、ラクトン環がアルキルで置換されていてよい α -若しくは β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトンにアクリル酸若しくはメタクリル酸を反応させると、又はラ

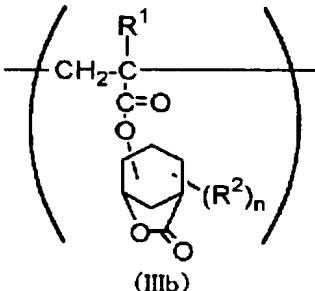


【0097】(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、 α -(メタ)アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンの重合単位、 β -(メタ)アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンの重合単位、式(IIIa)、(IIIb)で示される脂環式ラクトンの重合単位は、いずれも極性が高く、それらが樹脂中に存在させることにより、それを含むレジストの基板への接着性が向上する。これらが重合単位はまたレジストの溶解性の向上にも寄与する。

【0098】ここで、(メタ)アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンの重合単位は導くためのモノマーとしては、例えば、 α -アクリロイロキシ- γ -ブチロラクト

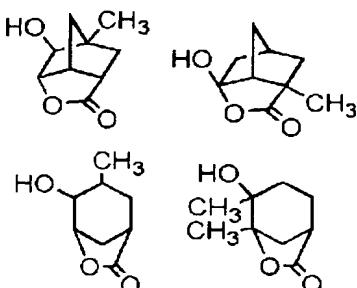
* (メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、ラクトン環がアルキルで置換していてよい(メタ)アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンの重合単位、下式(IIIa)、(IIIb)で示される脂環式ラクトンの重合単位などを共重合させることはレジストの基板への接着性の点で好ましい。

【0093】



※クトン環がアルキルで置換されていてよい α -若しくは β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトンにアクリル酸ハライド若しくはメタクリル酸ハライドを反応させることにより製造できる。式(IIIa)、(IIIb)で示される脂環式ラクトンの重合単位に導くためのモノマーは、具体的には例えば、次のような水酸基を有する脂環式ラクトンの(メタ)アクリル酸エステル、それらの混合物等が挙げられる。これらのエステルは、例えば対応する水酸基を有する脂環式ラクトンと(メタ)アクリル酸類との反応により製造し得る(例えば特開2000-26446号公報)。

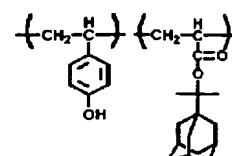
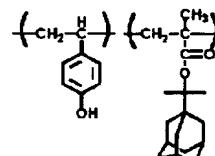
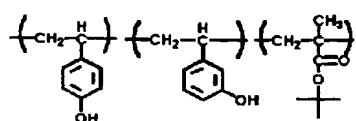
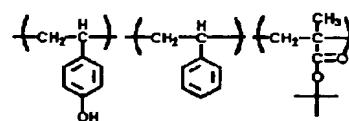
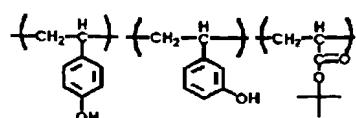
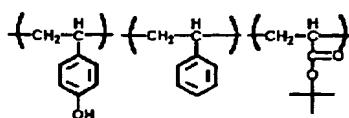
【0096】



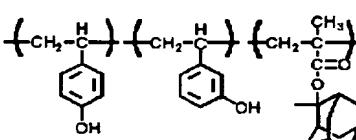
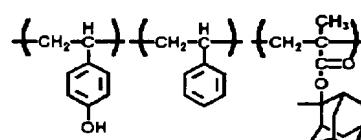
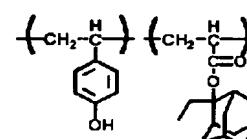
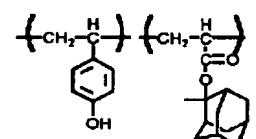
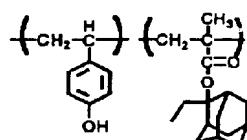
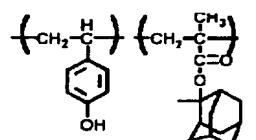
ン、 α -メタクリロイロキシ- γ -ブチロラクトン、 α -アクリロイロキシ- β 、 β -ジメチル- γ -ブチロラクトン、 α -メタクリロイロキシ- β 、 β -ジメチル- γ -ブチロラクトン、 α -アクリロイロキシ- α -メチル- γ -ブチロラクトン、 α -メタクリロイロキシ- α -メチル- γ -ブチロラクトン、 β -アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトン、 β -メタクリロイロキシ- γ -ブチロラクトン、 β -メタクリロイロキシ- α -メチル- γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

【0099】KrFエキシマレーザー露光の場合は、樹脂の重合単位として、ヒドロキシスチレンの重合単位を用いても充分な透過率を得ることができる。具体的には、以下に示されるようなp-またはm-ヒドロキシ

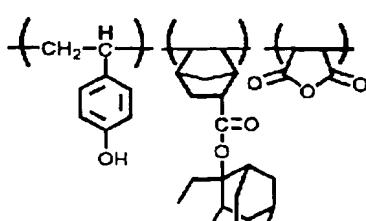
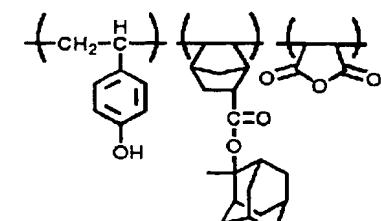
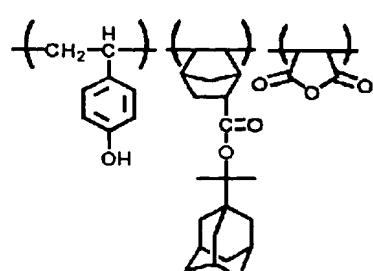
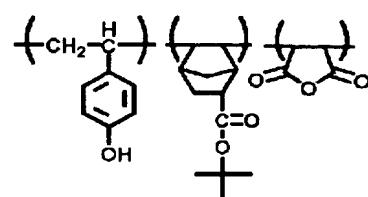
チレン共重合樹脂が挙げられる。このような共重合樹脂を得る場合は、該当する（メタ）アクリル酸エステルモノマーとアセトキシスチレン、及びスチレンをラジカル*



【0101】



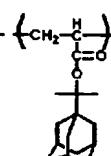
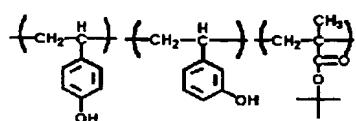
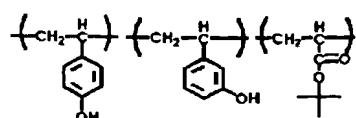
【0102】



【0103】これらの場合、酸に不安定な基としては、50-2-アセチル-2-ブタノンチル、1-(1-ブタノン

*重合した後、酸によって脱アセチルすることによって得ることができる。

【0100】

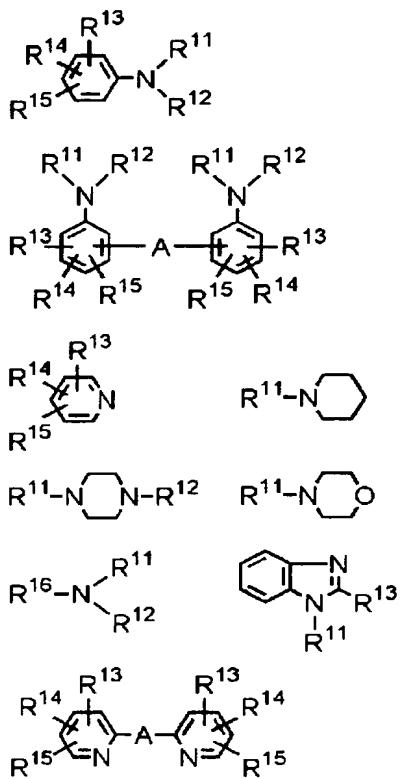


～90モル%の範囲となるようにするのが好ましい。

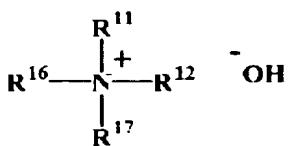
【0110】尚、2-ノルボルネン類及び脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物を共重合モノマーとする場合には、これらは重合しにくい傾向があるので、この点を考慮し、これらは過剰に使用することが好ましい。

【0111】また、本発明の化学增幅型のポジ型レジスト組成物においては、塩基性化合物、特に塩基性含窒素有機化合物、例えばアミン類を、クエンチャーとして添加することにより、露光後の引き置きに伴う酸の失活による性能劣化を改良できる。クエンチャーに用いられる塩基性化合物の具体的な例としては、以下の各式で示されるようなものが挙げられる。

【0112】



【0113】



【0114】式中、R¹¹、R¹²及びR¹⁷は、それぞれ独立に、水素、アルキル、シクロアルキル又はアリールを表す。該アルキル、シクロアルキル又はアリールは、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、又は炭素数1～6のアルコキシ基で置換されていてもよい。該アミノ基は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数1～6程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数5～10程度が好ましく、該アリールは、炭素数6～10程度が好ましい。R¹⁶、R¹⁴

10

20

30

30

40

50

及びR¹⁵は、それぞれ独立に、水素、アルキル、シクロアルキル、アリール又はアルコキシを表す。該アルキル、シクロアルキル、アリール、又はアルコキシは、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、又は炭素数1～6のアルコキシ基、で置換されていてもよい。該アミノ基は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数1～6程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数5～10程度が好ましく、該アリールは、炭素数6～10程度が好ましく、該アルコキシは、炭素数1～6程度が好ましい。R¹⁶は、アルキル又はシクロアルキルを表す。該アルキル又はシクロアルキルは、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、炭素数1～6のアルコキシ基、で置換されていてもよい。該アミノ基は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数1～6程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数5～10程度が好ましく、該アリールは、炭素数6～10程度が好ましく、該アルコキシは、炭素数1～6程度が好ましい。

【0115】本発明のレジスト組成物は、その全固形分量を基準に、樹脂を80～99.9重量%程度、そして酸発生剤を0.1～20重量%程度の範囲で含有するのが好ましい。本発明において、式(I)のスルホニウム塩と、式(IIa)のトリフェニルスルホニウム塩及び式(IIb)のヨードニウム塩から選ばれる少なくとも1種のオニウム塩を酸発生剤として併用する場合、両者は通常、9:1～1:9程度、さらには8:2～2:8程度の重量割合で用いるのが好ましい。また、クエンチャーとしての塩基性化合物を用いる場合は、レジスト組成物の全固形分量を基準に、0.01～1重量%程度の範囲で含有するのが好ましい。この組成物はまた、必要に応じて、増感剤、溶解抑制剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を少量含有することもできる。

【0116】本発明のレジスト組成物は通常、上記の各成分が溶剤に溶解された状態でレジスト液組成物とされ、シリコンウェハーなどの基体上に、スピンドルティングなどの常法に従って塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発した後に均一で平滑な塗膜を与えるものであればよく、この分野で一般に用いられている溶剤が使用しうる。例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエチルケル類、乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びビルビン酸エチルのようなエステル類、アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサンなどのケトン類、ラバーラクトンのような環状エス

テル類などを挙げることができる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0117】基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、パターニングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応を促進するための加熱処理を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド(通称コリン)の水溶液が用いられることが多い。

【0118】

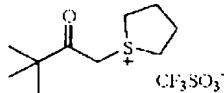
【実施例】次に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中、含有量ないし使用量を表す%及び部は、特記ないかぎり重量基準である。また重量平均分子量は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた値である。

【0119】酸発生剤合成例1：酸発生剤B1の合成

(1) 四つ口フラスコにテトラヒドロチオフェン70.17部、アセトン750部を仕込み、ここに1-ブロモピナコロン150部を滴下し、室温で24時間攪拌した。析出した結晶を濾取し、tert-ブチルメチルエーテル100部で洗浄し、乾燥することにより、3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロペニタニウム ブロミド161.3部を得た。

(2) 四つ口フラスコに(1)で得られた3,3-ジメチル-2-オキソブチルチアシクロペニタニウム ブロミド80部とアセトニトリル3200部を仕込み、ここにトリフルオロメタンスルホン酸カリウム56.33部を滴下し、室温で18時間攪拌した。析出した臭化カリウムを濾別し、濾液を濃縮した。ここに、アセトンを加え、室温で16時間攪拌し、不溶物を濾別した。この濾液をさらに濃縮し、アセトンを加えた後tert-ブチルメチルエーテルへチャージすることにより、目的物94.73部を得た。この化合物が次式で示される3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロペニタニウム トリフルオロメタンスルホナートであることを、¹H-NMR(日本電子製“GX-270”)で確認した。

【0120】



【0121】¹H-NMR(クロロホルム-d、内部標準物質テトラメチルシラン) : δ (ppm) 1.24 (s, 9H) ; 2.26-2.33 (m, 2H) ; 2.42-2.52 (m, 2H) ; 3.45-3.55 (m, 2H) ; 3.61-3.71 (m, 2H) ; 4.96 (s, 2H)。

【0122】酸発生剤合成例1-2：酸発生剤B1の合成

(別法)

酸発生剤合成例1の(2)において、四つ口フラスコに

(1)で得られた3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロペニタニウム ブロミド169.58部とアセトニトリル3391.59部を仕込み、5℃に冷却後ここにトリフルオロメタンスルホン酸100部を滴下し、5℃で1.5時間攪拌した。溶液を270部まで濃縮し、ここに、酢酸エチル680を加え、攪拌しながらtert-ブチルメチルエーテルを300部加え、析出物を

10 濾別した。この濾液をさらに酢酸エチル500部で溶解し、420部まで濃縮し、攪拌しながらtert-ブチルメチルエーテル50部を加え、析出物を濾過し、乾燥することで目的物156.22部を得た。

【0123】酸発生剤合成例2、3：酸発生剤B2、B3の合成

酸発生剤合成例1の(2)において、トリフルオロメタンスルホン酸カリウムの代わりにパーフルオロブタンスルホン酸カリウム、パーフルオロオクタンスルホン酸カリウムを用いる以外は、酸発生剤合成例1の(2)に準拠して実施し、それぞれ3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロペニタニウム パーフルオロブタンスルホナート、3,3-ジメチル-2-オキソブチル

20 チアシクロペニタニウム パーフルオロオクタンスルホナートを得た。

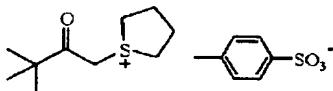
【0124】3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロペニタニウム パーフルオロブタンスルホナートの¹H-NMR(ジメチルスルホキシド-d6、内部標準物質テトラメチルシラン) : δ (ppm) 1.15 (s, 9H) ; 2.13-2.23 (m, 4H) ; 3.33-3.38 (m, 2H) ; 3.47-3.54 (m, 2H) ; 4.85 (s, 2H)。

【0125】3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロペニタニウム パーフルオロオクタンスルホナートの¹H-NMR(クロロホルム-d、内部標準物質テトラメチルシラン) : δ (ppm) 1.25 (s, 9H) ; 2.24-2.32 (m, 2H) ; 2.49-2.56 (m, 2H) ; 3.56-3.69 (m, 4H) ; 5.05 (s, 2H)。

【0126】酸発生剤合成例4：酸発生剤B4の合成四つ口フラスコに3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロペニタニウム ブロミド2.3部とアセトニトリル92部を仕込み、ここにp-トルエンスルホン酸銀2.4部をアセトニトリル7.2部に溶解させた溶液を滴下し、室温で22時間攪拌した。析出した臭化銀を濾別し、アセトニトリル30部で洗浄した。濾液と洗液を合せたものを3.3部になるまで濃縮し、ここに、アセトニトリル30部を加え、室温で2時間攪拌し、不溶物を濾別した。この濾液を2.75部になるまで濃縮した。この濃縮残渣を酢酸エチルとtert-ブチルメチルエーテルの混合溶媒から再結晶することにより、目的物0.68部を得た。この化合物が次式で示される3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロペニタニウム

ム p-トルエンスルホナートであることを、¹H-NMR (日本電子製“GX-270”)で確認した。

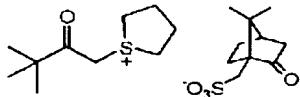
【0127】



【0128】¹H-NMR (ジメチルスルホキシド-d6、内部標準物質テトラメチルシラン) : δ (ppm) 1.12 (s, 9H); 2.05-2.29 (m, 4H); 2.29 (s, 3H); 3.32-3.56 (m, 4H); 4.89 (s, 2H); 7.12 (d, 2H); 7.48 (d, 2H).

【0129】酸発生剤合成例5：酸発生剤B5の合成四つ口フラスコに3,3-ジメチル-2-オキソブチルチアシクロペンタニウムプロミド2.3部とアセトニトリル9.2部を仕込み、ここにカンファースルホン酸銀2.9部をアセトニトリル8.8部に溶解させた溶液を滴下し、室温で18時間攪拌した。析出した臭化銀を濾別し、アセトニトリル3.0部で洗浄した。濾液と洗液を合せたものを3.2部になるまで濃縮し、ここに、アセトニトリル1.0部を加え、室温で2時間攪拌し、不溶物を濾別した。この濾液を2.9.2部になるまで濃縮した。この濃縮残査を酢酸エチルとtert-ブチルメチルエーテルの混合溶媒から再結晶することにより、目的物2.4.6部を得た。この化合物が次式で示される3,3-ジメチル-2-オキソブチルチアシクロペンタニウムカンファースルホナートであることを、¹H-NMR (日本電子製“GX-270”)で確認した。

【0130】



【0131】¹H-NMR (ジメチルスルホキシド-d6、内部標準物質テトラメチルシラン) : δ (ppm) 0.74 (s, 3H); 1.05 (s, 3H); 1.15 (s, 9H); 1.20-1.39 (m, 2H); 1.76-1.95 (m, 3H); 2.10-2.28 (m, 5H); 2.36 (d, 1H); 2.66-2.74 (m, 1H); 2.86 (d, 1H); 3.33-3.58 (m, 4H); 4.90 (s, 2H).

【0132】樹脂合成例1：樹脂A1の合成

メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、及びα-メタクリロイロキシ-2-ブチロラクトンを、5:2.5:2.5のモル比(20.0部:9.5部:7.3部)で仕込み、全モノマーに対して2重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて、溶液とした。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して2モル%添加し、80°Cで約8時間加熱した。その後、反応液を大量のヘプタンに注いで沈殿させる操作を3回行い、精製した。その結果、重量平均分子量が約9,200の共重合体を得た。この共重合体を樹脂A1とする。

【0133】樹脂合成例2：樹脂A2の合成

メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、ノルボルネン及び無水マレイン酸を2:2:3:3のモル比(10.0部:9.0部:5.7部:5.9部)で仕込み、全モノマーの2重量倍のメチルイソブチルケトンを加えた後、窒素雰囲気で80°Cに昇温した。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して3モル%添加し、80°Cで約15時間加熱した。その後、反応液を大量のメタノールに注いで沈殿させる操作を3回行つて、重量平均分子量が約12160、分散が1.90の共重合体(17.1部)を得た。この共重合体を樹脂A2とする。

【0134】樹脂合成例3：樹脂A3の合成
メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、5-メタクリロイルオキシー-2,6-ノルボルネンラクトンおよびα-メタクリロイルオキシ-2-ブチロラクトンを2:1:1のモル比(11.1g:5.0g:3.8g)で混合し、1.4-ジオキサン50gを加え溶液とした。そこに開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを0.30gを加え、85°Cに昇温し5時間攪拌を続けた。その後、大量のn-ヘプタンに注ぎこむことで晶析する操作を3回繰り返すことで精製したところ分子量9100、分散1.72の共重合体を得た。これを樹脂A3とする。

【0135】樹脂合成例4：樹脂A4の合成
4口フラスコにアクリル酸1-(1-アダマンチル)-1-メチルエチル10.5g(4.2mmol)、アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル9.4g(4.2mmol)、2-ノルボルネン6.0g(6.3mmol)、無水マレイン酸6.2g(6.3mmol)を入れ、メチルイソブチルケトン64.2gで溶解し、30分間窒素を吹き込みバーリングした後、80°Cまで昇温した。その溶液に、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)1.0g(6.3mmol)をメチルイソブチルケトン16.0gで溶解した溶液を滴下し、80°Cで15時間保温した。得られた反応マスを冷却し、メタノール113.4gの中に投入した。すると、白色の結晶が析出したので、濾過で結晶を取り出した。その結晶をメタノールで洗浄し、30°Cで15時間減圧乾燥した。得られたアクリル酸1-(1-アダマンチル)-1-メチルエチルとアクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルと2-ノルボルネンと無水マレイン酸の共重合体の結晶は、16.4gであり、分子量はポリスチレン換算で6900であった。これを樹脂A4とする。

【0136】樹脂合成例5：樹脂A5の合成

(1) フラスコに、メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル16.4g(0.07モル)とp-アセトキシスチレン15.4g(0.28モル)とイソプロパノール123.6gを仕込んで窒素置換をし、75°Cまで昇温した。その溶液に、シスチル2-アゾビス(2-メチル-2-ヒドロキ-1,8-4g(0.021モル)

をイソプロパノール 9. 7 g に溶かしてから滴下した。75°Cで約0.5時間、還流下で約11時間熟成した後、アセトンで希釈し、ヘプタンにチャージし、晶析させ、濾過により結晶を取り出し、得られた結晶を乾燥した。得られたメタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルとp-アセトキシスチレン共重合体の結晶は54.2 gであった。

【0137】(2) フラスコに、上記で得られたメタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルとp-アセトキシスチレン共重合体(20:80) 53.0 g (モノマー単位として0.30モル) と4-ジメチルアミノピリジン5.3 g (0.043モル) とメタノール159.0 g を仕込んで、還流下、20時間熟成した。冷却後、冰酢酸3.13 g (0.052モル) で中和し、水にチャージし、晶析させ、濾過により結晶を取り出した。その後、結晶をアセトンに溶かし、水にチャージし、晶析させ、濾過により結晶を取り出し、この一連の操作を計3回繰り返した後、得られた結晶を乾燥した。得られたメタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルとp-ヒドロキシスチレン共重合体の結晶は37.8 g であった。また、重量平均分子量は約7900、分散度1.72 (GPC法: ポリスチレン換算) であり、共重合比は核磁気共鳴(¹³C-NMR) 分光計により、約20:80と求められた。この樹脂を樹脂A5とする。

【0138】樹脂A6: 4-ヒドロキシスチレン/ステレン/アクリル酸 t-ブチル(60/20/20)共重合体、重*樹脂: 10部 (種類は表1のとおり)

酸発生剤: 種類と量は、表1のとおり。

クエンチャー: 2,6-ジイソブチルアミンを0.015部 (実施例6のみ0.008部)

溶剤: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 57部

シーブチロラクトン 3部

【0142】Brewer社製の“DUV-30J”を塗布し、215°C、60秒の条件でベークして厚さ1,600Åの有機反射防止膜を形成させたシリコンウェハーに、上記のレジスト液を乾燥後の膜厚が0.335μmとなるようにスピンドルコートした。レジスト液塗布後は、ダイレクトホットプレート上にて表1に示す温度で60秒間ブリベイクした。こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、ArFエキシマステッパー ((株)ニコン製の“NSR Ar F”、NA=0.55、 σ =0.6) を用い、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを露光した。露光後は、ホットプレート上にて表1に示す温度で60秒間ボストエキスポジヤーベークを行い、さらに2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のハドル現像を行った。現像後のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、実効感度及び解像度を調べた。※

* 壓平均分子量11000 (丸善石油化学(株) 製、TSM-4)

【0139】次に、以下の酸発生剤B1~B3、C1及びC2を用いてレジスト組成物を調製し、評価した例を示す。

【0140】酸発生剤B1: 3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロペントニウム トリフルオロメタンスルホナート

酸発生剤B2: 3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロペントニウム パーフルオロブタンスルホナート

酸発生剤B3: 3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロペントニウム パーフルオロオクタンスルホナート

酸発生剤B4: 3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロペントニウム p-トルエンスルホナート、酸発生剤B5: 3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロペントニウム カンファースルホナート、

酸発生剤C1: 4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホナート

酸発生剤C2: ジ p-tert-ブチルフェニルヨードニウム カンファースルホナート

【0141】実施例1~6及び比較例1~4

表1に示す樹脂、酸発生剤を、以下に示す各成分と混合し、さらに孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過してレジスト液を調製した。

※た、石英ガラスウェハー上に、上記のレジスト液を塗布して、上記と同様の条件でブリベイクを行った後の膜厚が0.335μmとなるようにレジスト膜を形成させ、このレジスト膜の193nmにおける透過率を分光光度計で測定した。評価結果を表2に示した。

【0143】実効感度: 0.18μmのラインアンドスペースパターンが1:1となる最少露光量で表示した。

【0144】解像度: 実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。

【0145】パターン壁面の平滑性: 孤立ラインパターンの壁面を走査型電子顕微鏡で観察し比較例よりも滑らかになっているものを○、変化の無いものを×として判断した

【0146】

【表1】

例 No.	樹脂	酸発生剤	アクリル(C)	PEB(C)
実施例1	A1	B1 0.5部+C1 0.2部	110	115

実施例 2	A1	B2(0.5部)+C1(0.2部)	110	115
実施例 3	A1	B3(0.5部)+C1(0.2部)	110	125
実施例 4	A2	B3(0.5部)+C1(0.2部)	110	125
実施例 5	A3	B3(0.5部)+C1(0.2部)	100	125
実施例 6	A4	B1(0.25部)+C1(0.2部)	110	125
比較例 1	A1	C1(0.2部)	110	125
比較例 2	A2	C1(0.2部)	110	125
比較例 3	A3	C1(0.2部)	100	125
比較例 4	A4	C1(0.2部)	100	125

【0147】

* * 【表2】

例 No.	実効感度 mJ/cm ²	解像度 μm	透過率	パターン壁面の 平滑性
実施例 1	48	0.16	68	○
実施例 2	57	0.15	68	○
実施例 3	41	0.16	67	○
実施例 4	41	0.16	67	○
実施例 5	70	0.16	68	○
実施例 6	29	0.16	65	○
比較例 1	53	0.15	64	—
比較例 2	76	0.16	64	—
比較例 3	88	0.16	65	—
比較例 4	44	0.16	67	—

【0148】表2に示されるように、実施例のレジスト組成物は、比較例にくらべてラインエンジラフネスに優れ、透過率の低下もなく、良好な感度、解像度である。

【0149】実施例7～12、比較例5、6

表1に示す樹脂、酸発生剤を、以下に示す各成分と混合し、さらに孔径0.2 μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過してレジスト液を調製した。

樹脂：13.5部（種類は表3のとおり）

酸発生剤：種類と量は、表1のとおり。

クエンチャラー：トリイソアリノンを0.07部

溶剤：乳酸エチル 60部

【0150】実施例7～10、比較例5、6においては、Brewer社製の“DUV-30J”を塗布し、215°C、60秒の条件でベークして厚さ1600Åの有機反射防止膜を形成させたシリコンウェハーに、実施例11、12においては、Brewer社製の“DUV-42”を塗布し、215°C、60秒の条件でベークして厚さ600Åの有機反射防止膜を形成させたシリコンウェハーに、上記のレジスト液を乾燥後の膜厚が0.49 μmとなるようにスピンドルローテートした。レジスト液塗布後は、ダイレクトホットプレートにて表3の温度で60秒間ブリーチした。こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、K r Fエキシマスチック

バー【(株)ニコン製の“NSR 2205EX12B”、NA=0.55、2/3輪帶照明】で露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを露光した。露光後は、ホットプレート上にて表3の温度で60秒間ポストエキスポジヤーベークを行い、さらに2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。現像後のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、実効感度及び解像度を調べた。また、石英ガラスウェハー上に、上記のレジスト液を塗布して、上記と同様の条件でブリーベークを行った後の膜厚が0.49 μmとなるようにレジスト膜を形成させ、このレジスト膜の248 nmにおける透過率を分光光度計で測定した。評価結果を表4に示した。

【0151】実効感度：0.20 μmのラインアンドスペースパターンが1:1となる最少露光量で表示した。

【0152】解像度：実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。

【0153】パターン壁面の平滑性：孤立ラインパターンの壁面を走査型電子顕微鏡で観察し比較例よりも滑らかになっているものを○、変化の無いものを×として判断した。

【0154】

【表3】

例 No.	樹脂	酸発生剤	プリベーク(℃)	PEB(℃)
実施例7	A5	B2(0.35部)+C2(0.7部)	120	140
実施例8	A6	B1(0.35部)+C2(0.35部)	130	140
実施例9	A6	B2(0.35部)+C2(0.35部)	130	140
実施例10	A6	B3(0.35部)+C2(0.35部)	130	140
実施例11	A6	B4(0.35部)+C2(0.35部)	130	140
実施例12	A6	B5(0.35部)+C2(0.35部)	130	140
比較例5	A5	C2(0.7部)	120	140
比較例6	A6	C2(0.35部)	130	140

【0155】

* * 【表4】

例 No.	実効感度 mJ/cm ²	解像度 μm	透過率	パターン壁面の 平滑性
実施例7	50	0.16	72	○
実施例8	78	0.16	76	○
実施例9	82	0.16	76	○
実施例10	90	0.16	76	○
実施例11	82	0.16	75	○
実施例12	96	0.16	75	○
比較例5	48	0.16	72	—
比較例6	120	0.19	77	—

【0156】表4に示されるように、実施例のレジスト組成物は、比較例にくらべてラインエッジラフネスに優れ、透過率の低下もなく、良好な感度、解像度である。

【0157】

【発明の効果】本発明の化学增幅型ポジ型レジスト組成物は、ラインエッジラフネスが著しく改善されたレジス

30※トパターンを与え、またドライエッキング耐性や感度、解像度などのレジスト諸性能も良好である。したがって、この組成物は、K r FエキシマレーザーやAr Fエキシマレーザなどを用いたリソグラフィに適しており、それによって高い性能のレジストパターンを与える。

フロントページの続き

(72) 発明者 金澤 明

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住
友化学工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AA09 AB16
AC04 AC08 AD03 BE00 BE07
BG09 FA03 FA12 FA17
4H006 AA01 AA03 AB80